

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/002840

International filing date: 16 February 2005 (16.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-040120
Filing date: 17 February 2004 (17.02.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 07 April 2005 (07.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

16.02.2005

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 2 月 1 7 日
Date of Application:

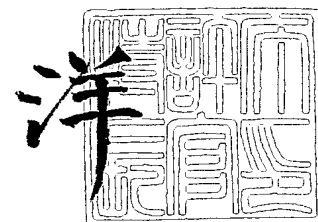
出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 0 4 0 1 2 0
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 4 - 0 4 0 1 2 0]

出 願 人 東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社
Applicant(s):

2 0 0 5 年 3 月 2 4 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 NUCP0671S
【提出日】 平成16年 2月17日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 A61K 7/00
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県横浜市港南区最戸 1 - 1 7 - 2 - 3 0 4
 【氏名】 田村 誠基
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県横浜市港南区最戸 1 - 1 7 - 1 - 5 0 8
 【氏名】 金田 康宏
【特許出願人】
 【識別番号】 000230331
 【氏名又は名称】 日本ユニカー株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100100066
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 愛智 宏
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 120043
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 0109117

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

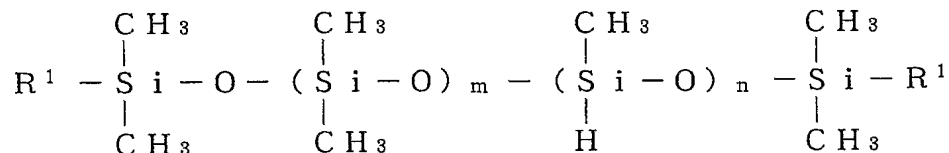
下記一般式 (1) で示されるヒドロシリル基含有ポリジメチルシロキサンと、炭素数 4 ~ 18 の α -オレフィンとをヒドロシリル化反応させることにより、下記一般式 (2) で示される液状中鎖アルキル変性ポリジメチルシロキサンを合成する工程 [A] ; および

前記工程 [A] によって得られる液状中鎖アルキル変性ポリジメチルシロキサンの粗製品に対して、水素化触媒の存在下、水素添加反応による無臭化処理を行う工程 [B]

を有する液状中鎖アルキル変性ポリジメチルシロキサン精製品の製造方法。

【化 1】

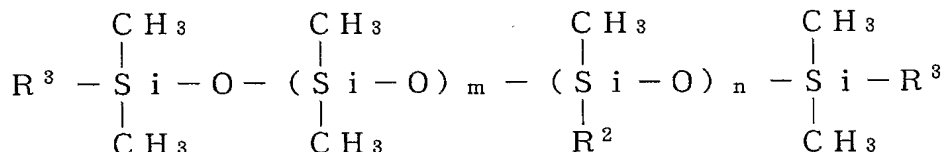
一般式 (1)



(式中、 R^1 は水素原子またはメチル基を表し、 m は 0 ~ 6 の整数、 n は 0 ~ 3 の整数である。但し、 $n = 0$ であるとき、 R^1 の少なくとも 1 つは水素原子を表す。)

【化 2】

一般式 (2)



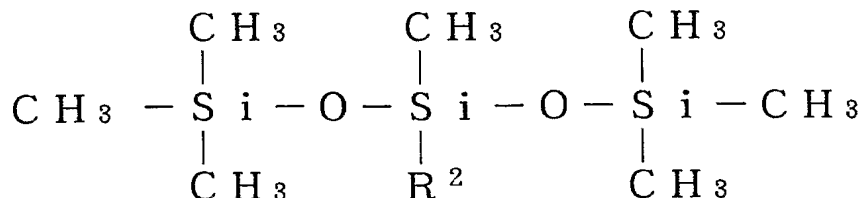
[式中、 R^2 は、炭素数 4 ~ 18 のアルキル基を表し、 R^3 は、 R^2 で定義される基またはメチル基を表し、 m および n は、一般式 (1) の定義と同じである。但し、 $n = 0$ であるとき、 R^3 の少なくとも 1 つは、 R^2 で定義される基を表す。]

【請求項 2】

工程 [A] において、1, 1, 1, 3, 5, 5, 5-ヘプタメチルトリシロキサンと、炭素数 4 ~ 18 の α -オレフィンとをヒドロシリル化反応させることにより、下記一般式 (3) で示される液状中鎖アルキル変性ポリジメチルシロキサンを合成する請求項 1 記載の液状中鎖アルキル変性ポリジメチルシロキサン精製品の製造方法。

【化 3】

一般式 (3)



[式中、 R^2 は、一般式 (2) の定義と同じである。]

【請求項 3】

工程 [A] において、ヒドロシリル化反応に供される α -オレフィンの炭素数が 4 ~ 12 である請求項 1 または請求項 2 に記載の液状中鎖アルキル変性ポリジメチルシロキサン精製品の製造方法。

【請求項 4】

工程 [B] の前工程および／または後工程として、液状中鎖アルキル変性ポリジメチル

シロキサン粗製品の粗製品および／または水素添加反応の生成物に対して、減圧下に、窒素ガスを接触させて軽質物を留去するストリッピング工程を有する請求項 1 乃至請求項 3 の何れかに記載の液状中鎖アルキル変性ポリジメチルシロキサン精製品の製造方法。

【請求項 5】

請求項 1 乃至請求項 4 の何れかに記載の製造方法により得られる液状中鎖アルキル変性ポリジメチルシロキサン精製品を含有する化粧品。

【請求項 6】

請求項 1 乃至請求項 4 の何れかに記載の製造方法により得られる液状中鎖アルキル変性ポリジメチルシロキサン精製品を油剤とする油中水型乳化物からなる化粧品。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 液状中鎖アルキル変性ポリジメチルシロキサン精製品の製造方法および化粧料

【技術分野】

【0001】

本発明は、液状中鎖アルキル変性ポリジメチルシロキサン精製品の製造方法および化粧料に関し、更に詳しくは、液状中鎖アルキル変性ポリジメチルシロキサンの粗製品に対して、水素添加反応による無臭化処理を行う工程を有する液状中鎖アルキル変性ポリジメチルシロキサン精製品の製造方法、この製造方法により得られる無臭化された精製品を含有する化粧料に関する。

【背景技術】

【0002】

アルキル基（メチル基を除く）によって変性されたポリジメチルシロキサン（アルキル変性ポリジメチルシロキサン）は、シリコーンとしての特性およびアルカンとしての特性を兼ね備えており、潤滑性、保湿性（水蒸気閉塞性）、吸着残留性などの点で優れている。

【0003】

アルキル変性ポリジメチルシロキサンのうち、特に、炭素数が4～18程度のアルキル基（以下、「中鎖アルキル基」ともいう。）により変性された液状のアルキル変性ポリジメチルシロキサンは、長鎖アルキル基により変性されたワックス状のアルキル変性ポリジメチルシロキサンと比較して取扱性に優れ、乳化系の化粧料を構成する油剤として用いる場合の乳化性および乳化物の安定性に優れ、良好な塗布感と撥水性を発揮するものであり、これにより、シャンプー、リンス、ヘアトリートメント、サンスクリーン、保湿クリームなどへの幅広い利用が期待されている（例えば特許文献1および特許文献2参照）。

【0004】

アルキル変性ポリジメチルシロキサンの合成法としては、ヒドロシリル基（Si-H基）含有ポリジメチルシロキサンと、 α -オレフィンとを、白金触媒の存在下にヒドロシリル化反応（付加反応）させる方法が一般的である。

【0005】

然るに、このようにして合成されたアルキル変性ポリジメチルシロキサンには、特有の臭気（不快な臭い）がある。かかる臭気の原因の1つとして、合成の際に過剰に使用した α -オレフィンが反応生成物（粗製品）中に残留し、これが酸化されることによって臭気発生物質となることが考えられる。

【0006】

ここで、中鎖アルキル基により変性された液状のアルキル変性ポリジメチルシロキサンを合成する場合には、反応に使用される α -オレフィンの炭素数が4～18程度と比較的小さいので、これが反応生成物（粗製品）中に残留していても、減圧下において加熱することにより、反応生成物から除去することができる。

【0007】

しかしながら、 α -オレフィンがほぼ完全（検出限界以下）に除去された後の製品（液状のアルキル変性ポリジメチルシロキサン）であっても、不快な臭いが依然として感じられ、しかも、この臭いの程度は、経時的に増大する傾向にある。

そして、このような不快な臭いの問題が解決されない以上、中鎖アルキル基により変性された液状のアルキル変性ポリジメチルシロキサンを、香りが品質などに大きく影響する化粧品類には適用することはできず、その利用分野はきわめて限定されているのが現状である。

【特許文献1】 特開 2 0 0 3 - 1 2 4 6 6 号公報

【特許文献2】 特開 2 0 0 3 - 4 8 8 1 3 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は以上のような事情に基いてなされたものである。

本発明の第1の目的は、特有の臭気（不快な臭い）を感じさせることなく、実質的に無臭化された液状中鎖アルキル変性ポリジメチルシロキサン精製品を製造する方法を提供することにある。

本発明の第2の目的は、経時によっても、特有の臭気（不快な臭い）を感じさせない液状中鎖アルキル変性ポリジメチルシロキサン精製品を製造する方法を提供することにある。

本発明の第3の目的は、液状中鎖アルキル変性ポリジメチルシロキサンに起因する特有の臭気（不快な臭い）を感じさせない化粧料を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

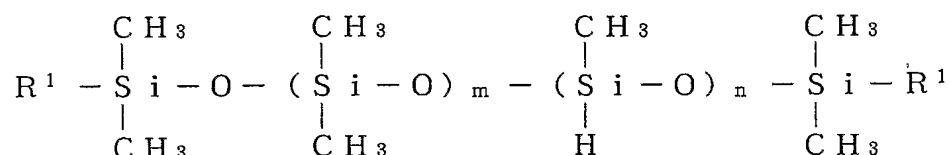
【0009】

本発明の製造方法は、下記一般式（1）で示されるヒドロシリル基含有ポリジメチルシロキサンと、炭素数4～18の α -オレフィンとをヒドロシリル化反応させることにより、下記一般式（2）で示される液状中鎖アルキル変性ポリジメチルシロキサンを合成する工程〔A〕；および前記工程〔A〕によって得られる液状中鎖アルキル変性ポリジメチルシロキサンの粗製品に対して、水素化触媒の存在下、水素添加反応による無臭化処理を行う工程〔B〕を有することを特徴とする。

【0010】

【化4】

一般式（1）



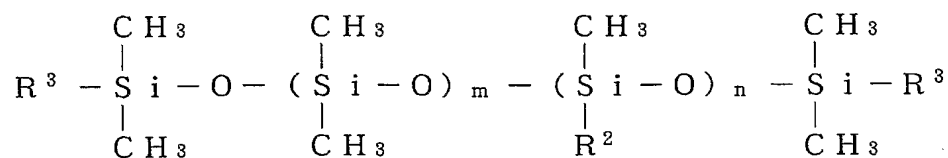
【0011】

（式中、 R^1 は水素原子またはメチル基を表し、 m は0～6の整数、 n は0～3の整数である。但し、 $n=0$ であるとき、 R^1 の少なくとも1つは水素原子を表す。）

【0012】

【化5】

一般式（2）



【0013】

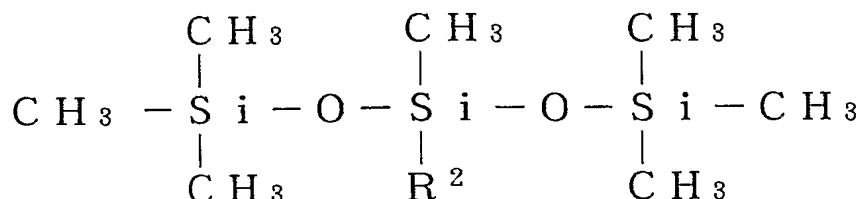
〔式中、 R^2 は、炭素数4～18のアルキル基を表し、 R^3 は、 R^2 で定義される基またはメチル基を表し、 m および n は、一般式（1）の定義と同じである。但し、 $n=0$ であるとき、 R^3 の少なくとも1つは、 R^2 で定義される基を表す。〕

【0014】

本発明の製造方法を構成する工程〔A〕において、1, 1, 1, 3, 5, 5, 5-ヘプタメチルトリシロキサンと、炭素数4～18の α -オレフィンとをヒドロシリル化反応させることにより、下記一般式（3）で示される液状中鎖アルキル変性ポリジメチルシロキサンを合成することが好ましい。

【0015】

【化6】
一般式 (3)



【0016】

[式中、 R^2 は、一般式 (2) の定義と同じである。]

【0017】

本発明の製造方法を構成する工程 [A] において、ヒドロシリル化反応に供される α -オレフィンの炭素数が4~12であることが好ましい。

また、当該 α -オレフィンの炭素数が6~12であることが更に好ましい。

また、当該 α -オレフィンの炭素数が6~10であることが特に好ましい。

また、当該 α -オレフィンの炭素数が8であることが最も好ましい。

【0018】

本発明の製造方法を構成する工程 [B] の前工程および/または後工程として、液状中鎖アルキル変性ポリジメチルシロキサン粗製品の粗製品および/または水素添加反応の生成物に対して、減圧下に、窒素ガスを接触させて軽質物を留去するストリッピング工程を有することが好ましい。

【0019】

本発明の化粧料は、本発明の製造方法により得られる液状中鎖アルキル変性ポリジメチルシロキサン精製品を含有することを特徴とする。

本発明の化粧料は、本発明の製造方法により得られる液状中鎖アルキル変性ポリジメチルシロキサン精製品を油剤とする油中水型乳化物からなることが好ましい。

【0020】

本発明の化粧料は、(a) 本発明の製造方法により得られる液状中鎖アルキル変性ポリジメチルシロキサン精製品を含む油剤0.1~95質量%、(b) HLBの値が7以下の界面活性剤0.1~25質量%および(c) 水4.9~95質量%を含有する油中水型乳化物からなるものであることが好ましい。

【発明の効果】

【0021】

(1) 本発明の製造方法によれば、特有の臭気(不快な臭い)を感じさせることなく、実質的に無臭である液状中鎖アルキル変性ポリジメチルシロキサン精製品を確実に製造することができる。

(2) 本発明の製造方法によれば、経時によっても、特有の臭気(不快な臭い)を感じさせない液状中鎖アルキル変性ポリジメチルシロキサン精製品を確実に製造することができる。

(3) 本発明の化粧料は、液状中鎖アルキル変性ポリジメチルシロキサンに起因する特有の臭気(不快な臭い)を感じさせることがない。

【発明を実施するための最良の形態】

【0022】

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明の製造方法は、液状中鎖アルキル変性ポリジメチルシロキサン精製品の製造方法であり、液状中鎖アルキル変性ポリジメチルシロキサンを合成する工程 [A] と、これにより得られる液状中鎖アルキル変性ポリジメチルシロキサンの粗製品に対して、水素添加反応による無臭化処理を行う工程 [B] とを必須の工程とする。

本発明の製造方法により得られる精製品は、「液状」の中鎖アルキル変性ポリジメチル

シロキサンである。ここに、「液状」とは、20℃の温度で流動性を示すものをいう。

【0023】

<工程[A]>

工程[A]は、上記一般式(1)で示されるヒドロシリル基含有ポリジメチルシロキサンと、炭素数4~18の α -オレフィンとをヒドロシリル化反応させることにより、上記一般式(2)で示される液状中鎖アルキル変性ポリジメチルシロキサンを合成する工程である。

【0024】

ヒドロシリル化反応に供されるヒドロシリル基含有ポリジメチルシロキサンを示す上記一般式(1)において、 R^1 は水素原子またはメチル基を表し、 m は0~6の整数、 n は0~3の整数である。但し、 $n=0$ であるとき、 R^1 の少なくとも1つは水素原子となる。

ヒドロシリル基含有ポリジメチルシロキサンの好適な具体例として1, 1, 1, 3, 5, 5-ヘプタメチルトリシロキサンを挙げることができる。

【0025】

ヒドロシリル化反応に供される α -オレフィンの炭素数としては4~18であることが必要とされ、好ましくは4~12、更に好ましくは6~12、特に好ましくは6~10、最も好ましくは8とされる。

炭素数が4未満の α -オレフィンによっては、十分な変性効果を発揮するアルキル変性ポリジメチルシロキサンを合成することができない。一方、炭素数が18を超える α -オレフィンによっては、取扱性、油剤として用いる場合の乳化性および乳化物の安定性などに優れた液状のアルキル変性ポリジメチルシロキサンを合成することができない。

【0026】

また、炭素数が6~10、特に8である α -オレフィンによれば、油剤として使用する場合の乳化性および乳化物の安定性、塗布感および撥水性などが特に優れた液状中鎖アルキル変性ポリジメチルシロキサンを合成することができる。

また、同様の観点から、ヒドロシリル化反応に供される α -オレフィンは、分岐のない直鎖状のものが好ましく、従って、1-オクテンが最も好ましい。

【0027】

液状中鎖アルキル変性ポリジメチルシロキサンを合成するためのヒドロシリル化反応は、溶媒の存在下または不存在下、公知の方法に従って行うことができる。

ここに、反応溶媒としては、エタノール、イソプロピルアルコールなどのアルコール系、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素系、ジオキサン、THFなどのエーテル系、脂肪族炭化水素系、塩素化炭化水素系などの有機溶剤を挙げることができる。

【0028】

また、ヒドロシリル化反応は、触媒の不存在下で行ってもよいが、触媒の存在下に行うことにより低温で短時間で反応が進行するので好ましい。かかる触媒としては、白金、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウムなどの化合物を挙げることができる。その触媒活性が高いことから白金化合物が特に有効である。白金化合物の例としては、塩化白金酸；金属白金；アルミナ、シリカ、カーボンブラックなどの担体に金属白金を担持させたもの；白金-ビニルシロキサン錯体、白金-ホスフィン錯体、白金-ホスファイト錯体、白金アルコール触媒などの白金錯体を挙げることができる。触媒の使用量は、白金触媒を使用する場合、金属白金として0.5~100ppm程度である。

【0029】

ヒドロシリル化反応の反応温度としては、通常50~150℃であり、反応時間は、通常10分間~24時間、好ましくは1~10時間である。

【0030】

ヒドロシリル化反応により、上記一般式(2)で示される液状中鎖アルキル変性ポリジメチルシロキサンが合成され、その粗製品が得られる。

液状中鎖アルキル変性ポリジメチルシロキサンを示す上記一般式(2)において、 R^2

は、炭素数 4 ～ 18 のアルキル基（炭素数 4 ～ 18 の α -オレフィンに由来する基）を表し、 R^3 は、 R^2 で定義される基またはメチル基を表し、 m および n は、上記一般式 (1) の定義と同じである。但し、 $n = 0$ であるとき、 R^3 の少なくとも 1 つは、 R^2 で定義される基となる。

【0031】

液状中鎖アルキル変性ポリジメチルシロキサンの好適な例として、上記一般式 (3) で示される変性ポリジメチルシロキサンを挙げることができる。

上記一般式 (3) で示される液状中鎖アルキル変性ポリジメチルシロキサンは、1, 1, 1, 3, 5, 5, 5-ヘプタメチルトリシロキサン（好適なヒドロシリル基含有ポリジメチルシロキサン）と、炭素数 4 ～ 18 の α -オレフィンとをヒドロシリル化反応させることにより合成される。

好適な液状中鎖アルキル変性ポリジメチルシロキサンを示す上記一般式 (3) において、 R^2 は、一般式 (2) の定義と同じである。

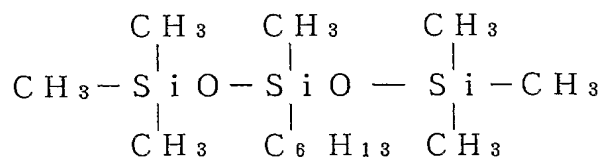
【0032】

上記一般式 (3) で示される液状中鎖アルキル変性ポリジメチルシロキサンの具体例としては、下記式 (I) ～ (VII) で示される化合物を例示することができる。

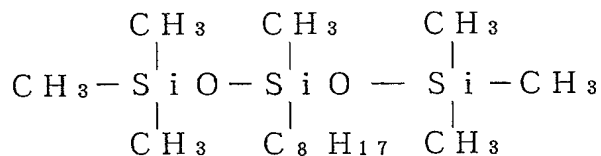
【0033】

【化7】

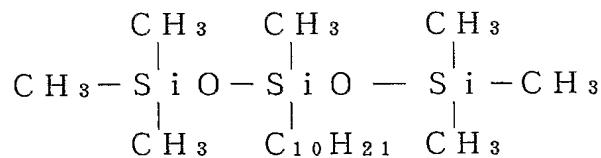
(I)



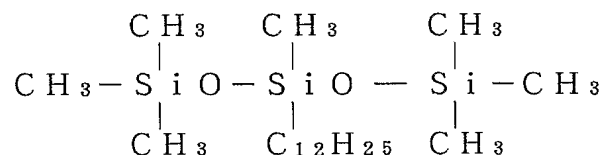
(II)



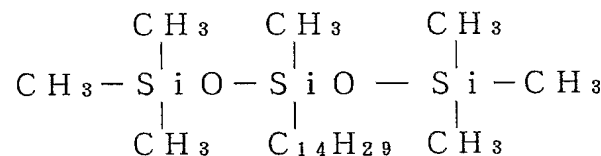
(III)



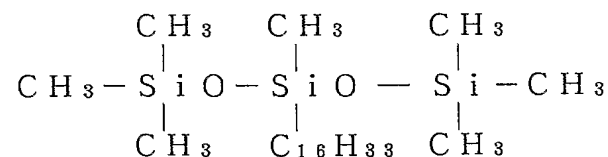
(IV)



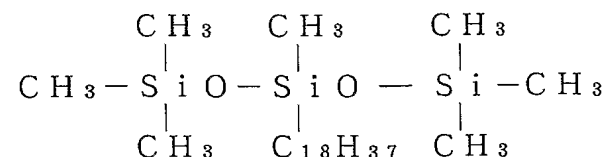
(V)



(VI)



(VII)



【0034】

ヒドロシリル化反応においては、副反応として、 α -オレフィン中の二重結合の内部転位反応が起こり、副生成物として、ヒドロシリル基と付加反応しない内部転位オレフィンが生成する。

一方、ヒドロシリル化反応によって得られた製品中に、反応性の高いヒドロシリル基が残留していると、当該製品が不安定なものとなり不都合である。従って、通常は、ヒドロシリル基に対して不飽和基が過剰に存在するように、ヒドロシリル基含有ポリジメチルシロキサンおよび α -オレフィンの仕込量が調整される（ α -オレフィンが過剰に供給される）。このため、ヒドロシリル化反応により得られる液状中鎖アルキル変性ポリジメチル

シロキサン粗製品中には、未反応の α -オレフィンおよび内部転位オレフィンが不可避免的に含有されることになる。然るに、本発明の製造方法で使用する α -オレフィンは、その炭素数が4~18と比較的小さい（沸点が比較的低い）ものであるため、比較的容易に除去することが可能である。

また、本発明の製造方法で使用するヒドロシリル基含有ポリジメチルシロキサンは、比較的分子量で揮発性が高いため、これを過剰に仕込んでヒドロシリル化反応させた後、未反応のヒドロシリル基含有ポリジメチルシロキサンおよび内部転位オレフィンを含む軽質分を除去することもできる。

ここに、未反応の α -オレフィンまたはヒドロシリル基含有ポリジメチルシロキサン、並びに内部転位オレフィンを含む軽質物の除去方法（ストリッピング工程）については後述する。

【0035】

<工程[B]>

工程[B]は、工程[A]によって得られる液状中鎖アルキル変性ポリジメチルシロキサンの粗製品に対して、水素化触媒の存在下、水素添加反応による無臭化処理を行う工程である。

【0036】

水素添加反応による無臭化処理は、水素化触媒の存在下に行われる。

ここに、水素化触媒としては、ニッケル、パラジウム、白金、ロジウム、コバルト、クロム、銅および鉄などの単体並びに化合物を例示することができる。任意に使用される触媒担体としては、活性炭、シリカ、シリカアルミナ、アルミナ、ゼオライト等を挙げることができる。また、合成工程（ヒドロシリル化反応）で使用した白金触媒をそのまま使用することもできる。水素化触媒は、単独でまたは2種以上を組み合わせ使用することができる。

【0037】

水素添加反応は、溶媒の存在下または不存在下で行われる。

水素添加反応において、任意に使用される溶媒としては、この水素添加反応に不活性な溶媒の中から選択することができ、具体的には、エタノール、イソプロピルアルコールなどのアルコール系、ジオキサン、THFなどのエーテル系、脂肪族炭化水素系、塩素化炭化水素系、水などを挙げることができ、これらは単独でまたは2種以上を組み合わせ使用することができる。また、合成工程（ヒドロシリル化反応）で使用した溶媒（反応溶液を構成する溶媒）をそのまま使用することもできる。

【0038】

水素添加反応は、常圧または加圧下で行うことができる。現実的には、水素加圧下（水素圧=0.1~20MPa（約1~200kg/cm²））で行う。反応温度としては、通常0~200℃とされ、反応時間の短縮の観点から50~170℃であることが好ましい。

【0039】

水素添加反応は、回分式および連続式の何れの方式で行ってもよい。回分式で行う場合における反応時間は、触媒量および反応温度などによっても異なるが、概ね3~12時間とされる。

回分式で行う場合、水素添加反応の終点は、水素圧の減少が殆ど観測されなくなった時点から、さらに1~2時間反応させた時点とすることができる。なお、反応途中で水素圧が減少した場合、水素ガスを再び導入し水素圧を高く保持することが反応時間短縮の観点から好ましい。

【0040】

水素添加反応終了後、窒素加圧下に、濾紙、けい藻土または活性炭を使用して、水素添加反応触媒（反応系に存在する場合にはヒドロシリル化反応触媒）を分離除去する。

【0041】

<ストリッピング工程>

本発明の製造方法においては、工程〔B〕の前工程および／または後工程として、液状中鎖アルキル変性ポリジメチルシロキサン粗製品の粗製品および／または水素添加物に対して、減圧下に窒素ガスを接触させて軽質物を留去するストリッピング工程を行うことが好ましい。

【0042】

ここに、ストリッピング工程によって留去される「軽質物」には、ヒドロシリル化反応（工程〔A〕）および／または水素添加反応（工程〔B〕）を行うに使用した反応溶媒のほか、工程〔A〕において、過剰に使用されて反応生成物中に残留している未反応の α -オレフィン（炭素数＝4～12の α -オレフィン）またはヒドロシリル基含有ポリジメチルシロキサン、更に、副生成物である内部転位オレフィン、オレフィンの水素化物などが含まれる。

【0043】

ストリッピング工程（軽質物の留去）は、工程〔B〕の前工程として、液状中鎖アルキル変性ポリジメチルシロキサンの粗製品に対して実施してもよいし、工程〔B〕の後工程として、液状中鎖アルキル変性ポリジメチルシロキサンの水素添加反応の生成物に対して実施してもよい。また、工程〔B〕の前工程および後工程としてそれぞれ実施することもできる。

【0044】

軽質物の留去操作の一例を示せば、軽質物が含まれている粗製品または水素添加物を、還流冷却管、窒素挿入口などを備えたフラスコに仕込み、窒素ガスを供給しながら内部を減圧して昇温し、圧力と温度を一定に保持することにより軽質物を留去させる。

ここに減圧条件としては、0.1～10.0 kPaとされ、加熱温度としては50～170℃とされ、処理時間としては10分間～24時間とされる。

【0045】

＜液状中鎖アルキル変性ポリジメチルシロキサン精製品＞

以上の工程〔A〕および工程〔B〕、並びに必要に応じて実施されるストリッピング工程を有する本発明の製造方法により、上記一般式（2）で示される液状中鎖アルキル変性ポリジメチルシロキサンの精製品が得られる。

【0046】

本発明の製造方法により得られる液状中鎖アルキル変性ポリジメチルシロキサン精製品は、良好な乳化状態を形成することができ、形成された乳化状態（乳化物）は、広い温度範囲（特に10℃以下の低温環境下）において経時的に安定である。

また、この乳化物は、みずみずしく、さっぱりとした使用感を与えるとともに、塗布時には十分な伸びがあつて均一な被膜を形成することができる。そして、形成される被膜は良好な撥水性を示すので、これを含有する化粧料は、化粧効果の持続性に優れたものとなる。

しかも、工程〔B〕において水素添加反応による無臭化処理が施されていることにより、この精製品は、特有の臭気（不快な臭い）を感じさせず、実質的に無臭のものであり、これにより各種化粧料の原料として好適に配合することができる。

【0047】

本発明の製造方法により得られる精製品のうち、上記一般式（3）で示される液状中鎖アルキル変性ポリジメチルシロキサンの精製品は、化粧料の原料として特に好適である。

【0048】

＜化粧料＞

本発明の化粧料は、本発明の製造方法により得られる液状中鎖アルキル変性ポリジメチルシロキサン精製品を含有する点に特徴を有する。

本発明の化粧料は、当該精製品を油剤（油性成分）とする油中水型乳化物からなるものであることが好ましい。

【0049】

油中水型乳化物からなる好適な化粧料としては、

(a) 本発明の製造方法により得られる液状中鎖アルキル変性ポリジメチルシロキサン精製品を含む油剤 0.1～95 質量%、

(b) HLB の値が 7 以下の界面活性剤 0.1～25 質量%および

(c) 水 4.9～95 質量%を含有するもの（以下、「油中水型乳化化粧料」ともいう。）を挙げることができる。

【0050】

< (a) 成分 >

本発明の油中水型乳化化粧料を構成する (a) 成分は、本発明の製造方法により得られる液状中鎖アルキル変性ポリジメチルシロキサン精製品（以下、「アルキル変性シリコーン精製品 (a1)」ともいう。）を必須成分とし、他の油剤を任意成分とする油性成分である。

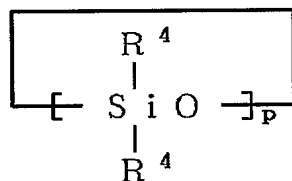
【0051】

アルキル変性シリコーン精製品 (a1) とともに (a) 成分を構成する「他の油剤」としては、揮発性シリコーンを挙げることができる。ここに、揮発性シリコーンとしては、下記一般式 (4) で示される環状シリコーン (a2) を好適なものとして挙げることができる。

【0052】

【化 8】

一般式 (4)



【0053】

上記一般式 (4) において、 R^4 は、互いに独立して、 $\text{C}_x \text{H}_{2x+1}$ (x は 1 以上の整数) で示される炭化水素基、水素原子、水酸基またはフェニル基含有基を表し、メチル基またはフェニル基であることが好ましい。また、 p は 3～12 の整数であり、4～6 の整数であることが好ましい。

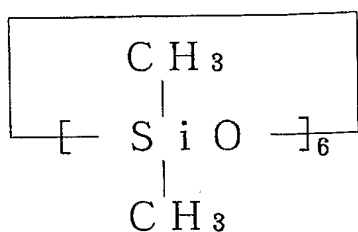
【0054】

好適な環状シリコーン (a2) の具体例としては、下記式 (VIII)～(X) で示される化合物を例示することができる。

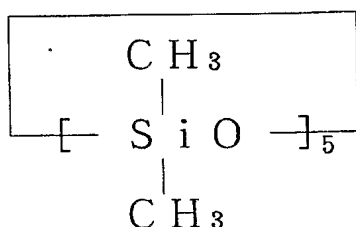
【0055】

【化9】

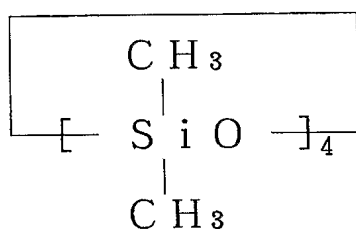
(VIII) ドデカメチルシクロヘキサシロキサン



(IX) デカメチルシクロペンタシロキサン



(X) オクタメチルシクロテトラシロキサン



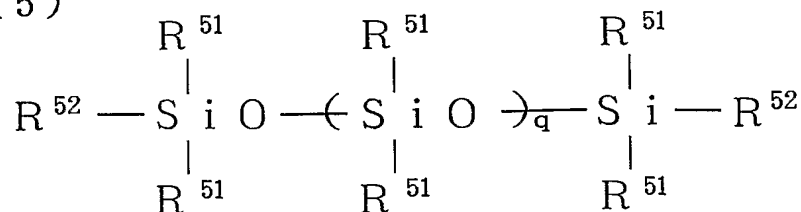
【0056】

(a) 成分を構成する「他の油剤」としては、下記一般式(5)で示される鎖状シリコン(a3)を好適なものとして挙げることができる。

【0057】

【化10】

一般式(5)



【0058】

上記一般式(5)において、 R^{51} は、互いに独立して、メチル基、フェニル基含有基またはトリメチルシロキシ基を表し、メチル基またはフェニル基であることが好ましい。

また、 R^{52} は、互いに独立して、 R^{51} で定義される基(メチル基、フェニル基含有基またはトリメチルシロキシ基)、水素原子、水酸基、炭素原子数1~4のアルコキシ基また

はビニル基を表し、メチル基であることが好ましい。

また、繰り返し数 q は 0 以上の整数であり、油中水型乳化化粧料に要求される性状などに応じて種々の重合度の鎖状シリコーン (a3) を選択することができる。

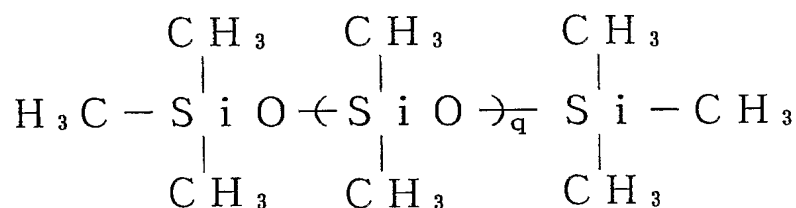
【0059】

好適な鎖状シリコーン (a3) としては、下記式 (XI) で示されるジメチルポリシロキサン、下記式 (XII) で示されるメチルフェニルポリシロキサン、1, 3, 3, 5-テトラメチル-1, 1, 5, 5-テトラフェニルトリシロキサンおよび 1, 3, 5-トリメチル-1, 1, 3, 5, 5-ペンタフェニルトリシロキサンを例示することができる。

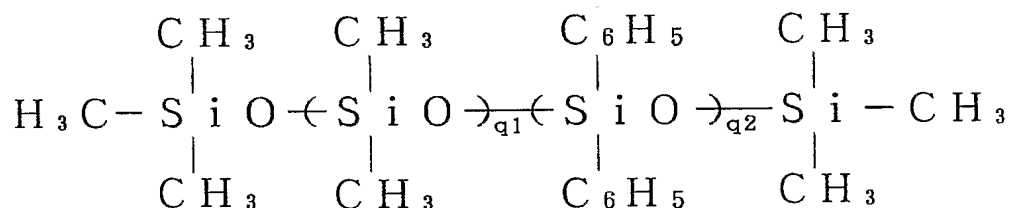
【0060】

【化11】

(XI)



(XII)



(式中、 $q1$ および $q2$ は 0 以上の数である。)

【0061】

(a) 成分を構成する「他の油剤」として、環状シリコーン (a2) および鎖状シリコーン (a3) 以外のシリコーン油、液状イソパラフィン系炭化水素、エステル系炭化水素、パラフィン系炭化水素、スクワラン、ラノリン誘導体、高級アルコール、アボガド油、パーム油、牛脂、ホホバ油、ポリアルキレングリコールポリエーテルおよびそのカルボン酸オリゴエステル化合物、テルペン系炭化水素油などを挙げることができる。

【0062】

ここに、イソパラフィン系炭化水素としては、常圧における沸点が 60 ~ 260 °C の範囲にあるイソパラフィン系炭化水素を挙げることができ、例えば、エクソン社製のアイソパー A (登録商標)、同 C、同 D、同 E、同 G、同 H、同 K、同 L、同 M、シェル社のシェルゾール 71 (登録商標)、フィリップ社のソルトール 100 (登録商標)、同 130、同 220などを挙げることができる。

【0063】

エステル系炭化水素としては、ミリスチン酸イソプロピル、パルミチン酸イソプロピル、2-エチルヘキサン酸セチル、2-エチルヘキサン酸イソセチル、トリ 2-エチルヘキサン酸グリセリン、トリ 2-エチルヘキサン酸トリメチロールプロパン、トリ (カプリル・カプリン酸) グリセリン、トリスチアリン酸グリセリル、ヒドロキシステアリン酸 2-エチルヘキシル、テトラ 2-エチルヘキサン酸ペンタエリスリット、ジカプリン酸ネオペンチルグリコール、ミリスチン酸オクチルドデシル、パルミチン酸オクチル、パルミチン酸イソオクチル、ステアリン酸オクチル、ステアリン酸イソオクチル、ステアリン酸ブチル、ミリスチン酸ミリスチル、ステアリン酸ステアリル、イソノナン酸イソノニル、

イソノナン酸イソデシル、イソノナン酸イソトリデシル、イソノナン酸2-エチルヘキシル、イソステアリン酸イソプロピル、イソステアリン酸2-ヘキシルデシル、イソステアリン酸プロピレングリコール、ジイソステアリン酸ポリエチレングリコール、テトライソステアリン酸ペンタエリスリット、イソパルミチン酸オクチル、ビバリン酸イソセチル、ビバリン酸オクチルドデシル、乳酸オクチルドデシル、アジピン酸ジイソブチル、コハク酸ジ2-エチルヘキシル、ジ2-エチルヘキサノ酸ネオペンチルグリコール、モノイソステアリン酸ポリグリセリル、ジイソステアリン酸ポリグリセリル、トリイソステアリン酸ポリグリセリル、テトライソステアリン酸ポリグリセリル、ラウリン酸ヘキシル、ダイマー酸ジイソプロピル等を挙げることができる。

【0064】

本発明の油中水型乳化化粧料を構成する (a) 成分として、アルキル変性シリコーン精製品 (a1) と、他の油剤 (油性成分) とを併用する場合において、(a) 成分全量に対するアルキル変性シリコーン精製品 (a1) の割合としては、0.1 質量%以上であることが好ましく、更に好ましくは1 質量%以上、特に好ましくは5 質量%以上とされる。

(a) 成分全量に対するアルキル変性シリコーン精製品 (a1) の割合が過小である場合には、得られる乳化化粧料において、さっぱりした使用感、伸びの改良効果、形成塗膜の良好な耐水性および撥水性が得られない。

【0065】

また、(a) 成分として環状シリコーン (a2) を含有する場合において、(a) 成分全量に対する当該環状シリコーン (a2) の割合としては、5~95 質量%であることが好ましい。

また、(a) 成分として鎖状シリコーン (a3) を含有する場合において、(a) 成分全量に対する当該鎖状シリコーン (a3) の割合としては、0.5~95 質量%であることが好ましい。

【0066】

本発明の油中水型乳化化粧料における (a) 成分の含有割合は、通常0.1~95 質量%とされ、好ましくは0.1~60 質量%とされる。

(a) 成分の含有割合が0.1 質量%未満 (油剤が過少) である場合には、アルキル変性シリコーン精製品 (a1) に起因する優れた性能・効果が得られないばかりでなく、乳化化粧料としての性能を十分に発揮することができない。一方、この割合が95 質量%を超える (油剤が過多) 場合には、好適な使用感が損なわれる。

【0067】

< (b) 成分 >

本発明の油中水型乳化化粧料の (b) 成分として含有される界面活性剤は、HLB (Hydrophilic-Lipophile Balance) の値が7以下のものである。HLBの値が7を超える界面活性剤では、親水性が高過ぎるために、安定な油中水型乳化化粧料を調製することができず好ましくない。

【0068】

ここに、界面活性剤のHLBの値は、次のようにして測定された曇数Aから、下記の数式で求められる。

【0069】

$$HLB = \text{曇数} A \times 0.89 + 1.11$$

【0070】

(曇数Aの測定法)

曇数Aは、公知の方法〔西一郎他、「界面活性剤便覧」、324~325項、産業図書(株)(1965年)〕に準じて、以下のようにして測定される。

無水の試料2.5gを秤量し、98%エタノールを加え25mlに定容(25mlメスフラスコ使用)する。次に、これを5mlホールピペットで分取し、50mlビーカーに入れ25℃の定温に保ち攪拌(マグネチックスターラー使用)しながら、2%フェノール水溶液で25mlビューレットを使用して滴定する。液が混濁したところを終点とし、こ

の滴定に要した2%フェノール水溶液のml数を曇数Aとする。

【0071】

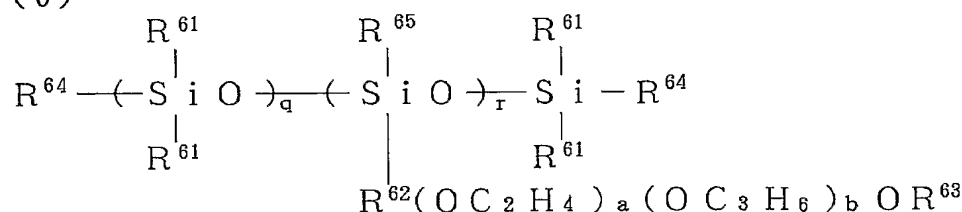
(b) 成分を構成するHLBの値が7以下の界面活性剤としては、例えばソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノイソステアレート、ソルビタントリスステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類；グリセロールモノステアレート、グリセロールモノオレエート等のグリセリン脂肪酸エステル類；POE(5)硬化ヒマシ油、POE(7.5)硬化ヒマシ油、POE(10)硬化ヒマシ油等のポリオキシエチレン硬化ヒマシ油；ポリエーテル変性シリコンなどが挙げられる。

中でも、下記一般式(6)で表されるポリエーテル変性シリコンが好ましい。

【0072】

【化12】

一般式(6)



【0073】

上記一般式(6)において、 R^{61} は、互いに独立して、水素原子、置換もしくは無置換の1価の炭化水素基を表し、水素原子またはメチル基であることが好ましい。

また、 R^{62} は、炭素原子数1~20の2価炭化水素基を表し、炭素原子数3~6の2価炭化水素基であることが好ましい。

また、 R^{63} は、水素原子、一価の炭化水素基またはアセトキシ基を表し、水素原子、炭素数1~4のアルキル基またはアセトキシ基であることが好ましく、特に好ましくは水素原子、メチル基またはブチル基である。

a, bは、それぞれ、平均で0以上の数(但し、 $a+b \geq 3$ である。)であり、0~60の数であることが好ましい。

R^{64} および R^{65} は、それぞれ、 R^{61} で定義される水素原子、置換もしくは無置換の1価の炭化水素基、または $-R^{62}(OC_2H_4)_a(OC_3H_6)_bOR^{63}$ で定義される基である。

qは平均で0以上の数であり、平均で1~500の数であることが好ましい。

rは平均で0以上の数であり、平均で1~100の数であることが好ましい。

このポリエーテル変性シリコンの分子中には、 $-R^{62}(OC_2H_4)_a(OC_3H_6)_bOR^{63}$ で表される基が平均で1以上存在する。また、当該ポリエーテル変性シリコンの平均分子量は250~1,000,000とされる。

【0074】

(b) 成分として特に好適に使用することのできるポリエーテル変性シリコンとして、上記一般式(6)における R^{61} が水素原子またはメチル基；qが平均で1~500の数；rが平均で1~100の数；a, bが、それぞれ、平均で0~35の数であるものを挙げることができる。このような構造のポリエーテル変性シリコンは、例えば「SILWET SS-2805」、「SILWET SS-2803」(日本ユニカー(株)製)等として市販されている。

【0075】

上記に例示したHLBの値が7以下の界面活性剤は、単独でまたは2種以上を組み合わせることにより、(b)成分として使用することができる。

本発明の油中水型乳化化粧料における(b)成分の含有割合は、通常0.1~25質量%とされ、好ましくは0.5~10質量%とされる。

(b)成分の含有割合が0.1質量%未満では、安定した乳化状態を呈する組成物を得ることができず、一方、この割合が25質量%を超えると、得られる油中水型乳化化粧料

にべたつきが生じて、みずみずしさを感ぜさせないなど、使用感の観点から好ましくない。

【0076】

< (c) 成分 >

本発明の油中水型乳化化粧料の (c) 成分として含有される水は、主として内相 (水相) を構成する成分であり、精製水などを好適に使用することができる。

なお、(c) 成分として含有される水の一部が外相 (油相) に存在していてもよい。

本発明の油中水型乳化化粧料における (c) 成分の含有割合は、通常 4.9 ~ 95 質量 % とされ、好ましくは 25 ~ 90 質量 %、更に好ましくは 50 ~ 90 質量 % とされる。

(c) 成分の含有割合が 4.9 質量 % 未満では、好適な使用感が損なわれる。

一方、この含有割合が 95 質量 % を超える場合には、乳化化粧料としての効果・性能を得ることができない。

【0077】

本発明の油中水型乳化化粧料には、有機変性粘土鉱物が含有されていてもよい。

かかる有機変性粘土鉱物としては、特に限定されるものでなく、一般に化粧品等において使用される公知の有機変性粘土鉱物を使用することができる。

中でも、水膨潤性粘土鉱物を、第 4 級アンモニウム塩型カチオン界面活性剤で処理したカチオン変性粘土鉱物が好適に用いられる。

【0078】

ここに、水膨潤性粘土鉱物としては、例えばスメクタイト属に属する層状ケイ酸塩鉱物であって、下記一般式 (7) で示される三層構造を有するコロイド性含水ケイ酸アルミニウム等の粘土鉱物が挙げられる。

【0079】

一般式 (7) : $(X, Y)_A (Si, Al)_4 O_{10} (OH)_2 Z_{1/3} \cdot nH_2O$

【0080】

(式中、X は Al、Fe III、Mn III、Cr III を表し；Y は、Mg、Fe II、Ni、Zn、Li を表し；Z は、K、Na、Ca を表し；A は 2 ~ 3 の数を表す。)

【0081】

具体的にはモンモリロナイト、サポナイト、ヘクトライト等の天然または合成品 [この場合、上記一般式 (7) 中の (OH) 基がフッ素で置換されたもの] のモンモリロナイト群 [市販品としてクニピア、スメクトン (いずれもクニミネ工業 (株) 製)、ビーガム (バンダービルド社製)、ラポナイト (ラポルテ社製) 等がある。]、およびナトリウムシリシクマイカナトリウムまたはリチウムテニオライト等の名称で知られる合成雲母 [市販品では、ダイモナイト、フッ素 4 ケイ素雲母 (いずれもトピー工業 (株) 製)] 等があり、これらを好適に用いることができる。これらの水膨潤性粘土鉱物は 1 種または 2 種以上を任意に選択して用いることができる。

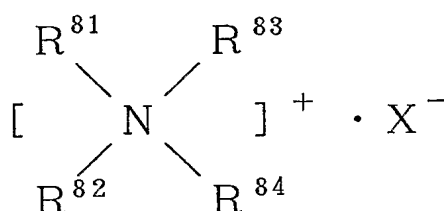
【0082】

水膨潤性粘土鉱物を処理するために使用する第 4 級アンモニウム塩型カチオン界面活性剤は、下記一般式 (8) で表される化合物である。

【0083】

【化 13】

一般式 (8)



【0084】

(式中、 R^{81} は、炭素原子数10～22のアルキル基またはベンジル基を表し； R^{82} はメチル基または炭素原子数10～22のアルキル基を表し、 R^{83} および R^{84} は、それぞれ独立に、炭素原子数1～3のアルキル基またはヒドロキシアルキル基を表し；Xはハロゲン原子またはメチルサルフェート残基を表す。)

【0085】

上記一般式(8)で示される化合物の具体例としては、ドデシルトリメチルアンモニウムクロリド、ミリスチルトリメチルアンモニウムクロリド、セチルトリメチルアンモニウムクロリド、ステアリルトリメチルアンモニウムクロリド、アルキルトリメチルアンモニウムクロリド、ベヘニルトリメチルアンモニウムクロリド、ミリスチルジメチルエチルアンモニウムクロリド、セチルジメチルエチルアンモニウムクロリド、ステアリルジメチルエチルアンモニウムクロリド、アルキルジメチルエチルアンモニウムクロリド、ベヘニルジメチルエチルアンモニウムクロリド、ミリスチルジエチルメチルアンモニウムクロリド、セチルジエチルメチルアンモニウムクロリド、ステアリルジエチルメチルアンモニウムクロリド、アルキルジエチルメチルアンモニウムクロリド、ベヘニルジエチルメチルアンモニウムクロリド、ベンジルジメチルミリスチルアンモニウムクロリド、ベンジルジメチルセチルアンモニウムクロリド、ベンジルジメチルステアリルアンモニウムクロリド、ベンジルジメチルベヘニルアンモニウムクロリド、ベンジルメチルエチルセチルアンモニウムクロリド、ベンジルメチルエチルステアリルアンモニウムクロリド、ジステアリルジメチルアンモニウムクロリド、ジベヘニルジヒドロキシエチルアンモニウムクロリド、および上記各化合物のクロリドに代えてブロミド化合物としたものなど、さらにジパルミチルプロピルエチルアンモニウムメチルサルフェート等が挙げられる。これら第4級アンモニウム塩型カチオン界面活性剤は1種または2種以上を任意に選択して用いることができる。

【0086】

第4級アンモニウム塩型カチオン界面活性剤で処理したカチオン変性粘土鉱物は商業的にも入手可能であり、例えば「ベントン38」(ナショナルレッド社製)、「ビーガムウルトラ」(バンダービルド社製)などとして市販されており、これらを好適に用いることができる。

【0087】

なお、上記の第4級アンモニウム塩型カチオン界面活性剤で水膨潤性粘土鉱物を処理する際には、非イオン性界面活性剤を併用してもよい。

【0088】

このような非イオン性界面活性剤としては、例えばエチレンオキシド付加型界面活性剤、多価アルコール脂肪酸エステル型界面活性剤、ノニオン変性シリコーン界面活性剤等が挙げられる。

【0089】

エチレンオキシド付加型界面活性剤としては、具体的にはポリオキシエチレン2～30モル付加(以下、「POE(2～30)」等と略す)オレイルエーテル、POE(2～35)ステアリルエーテル、POE(2～20)ラウリルエーテル、POE(1～20)アルキルフェニルエーテル、POE(6～18)ベヘニルエーテル、POE(5～25)2-デシルペンタデシルエーテル、POE(3～20)2-デシルテトラデシルエーテル、POE(3～20)2-デシルテトラデシルエーテル、POE(8～16)2-オクチルデシルエーテル等のエーテル型界面活性剤；POE(4～60)硬化ヒマシ油、POE(3～14)脂肪酸モノエステル、POE(6～30)脂肪酸ジエステル、POE(5～20)ソルビタン脂肪酸エーテル等のエステル型界面活性剤；POE(2～30)グルセリルモノイソステアレート、POE(10～60)グルセリルトリイソステアレート、POE(7～50)硬化ヒマシ油モノイソステアレート、POE(12～60)硬化ヒマシ油トリイソステアレート等のエーテルエステル型界面活性剤などが例示される。

【0090】

多価アルコール脂肪酸エステル型界面活性剤としては、具体的にはデカグリセリルテト

ラオレート、ヘキサグリセリルトリイソステアレート、テトラグリセリルジイソステアレート、ジグリセリルジイソステアレート等のポリグリセリン脂肪酸エステルや、グリセリルモノイソステアレート、グリセリルモノオレートなどが例示される。

【0091】

ノニオン変性シリコン界面活性剤としては、具体的にはジメチルポリシロキサンポリオキシアルキレン共重合体等の変性シリコンなどが挙げられる。

【0092】

本発明の油中水型乳化化粧料の外相（連続相）となる油相には、油剤である（a）成分および有機変性粘土鉱物（任意成分）のほか、本発明の効果を損なわない範囲で任意に添加成分を配合することができる。かかる添加成分としては、例えば通常、化粧品、医薬部外品等に用いられる成分として、油性高分子、粉末、高分子顆粒等を配合することができる。

【0093】

本発明の油中水型乳化化粧料の内相となる水相には、（c）成分である水のほか、本発明の効果を損なわない範囲で任意に添加成分を配合することができる。水相を構成する成分としては、例えば、化粧品、医薬品、医薬部外品等に用いられる成分として、ビタミンB群、ビタミンCおよびその誘導体、パントテン酸およびその誘導体、ビオチン等のビタミン類などの水溶性活性物質、グルタミン酸ナトリウム、アルギニン、アスパラギン酸、クエン酸、酒石酸、乳酸などの緩衝剤、EDTAなどのキレート剤などの他、水溶性紫外線吸収剤、各種色素等を配合することができるが、これらに限定されるものでない。

【0094】

本発明の油中水型乳化化粧料の内相（水相）は、油剤からなる微粒子が分散されてなる水中油型（O/W型）エマルジョンからなるものであってもよく、このようなエマルジョンを内相（分散粒子）とする乳化組成物（O/W/O型エマルジョン）も本発明の範囲に包含される。

【0095】

本発明の油中水型乳化化粧料には、本発明の効果を損なわない範囲で、多価アルコールおよびその誘導体ならびに保湿剤を配合することができ、これにより保湿効果を高めることができる。

【0096】

ここに、多価アルコールおよびその誘導体としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、1, 2-ブチレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、テトラメチレングリコール、2, 3-ブチレングリコール、ペンタメチレングリコール、2-ブテン-1, 4-ジオール、ヘキシレングリコール、オクチレングリコール等の2価のアルコール；グリセリン、トリメチロールプロパン、1, 2, 6-ヘキサントリオール等の3価のアルコール；ペンタエリスリトール等の4価のアルコール；キシリトール等の5価のアルコール；ソルビトール、マンニトール等の6価のアルコール；ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、トリグリセリン、テトラグリセリン、ポリグリセリン等の多価アルコール共重合体；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールノモブチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノヘキシルエーテル、エチレングリコールモノ-2-メチルヘキシルエーテル、エチレングリコールイソアミルエーテル、エチレングリコールベンジルエーテル、エチレングリコールイソプロピルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル等の2価のアルコールアルキルエーテル類；ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコール、ジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、ト

リエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノイソプロピルエーテル、ジプロピレングリコールメチルエーテル、ジプロピレングリコールエチルエーテル、ジプロピレングリコールブチルエーテル等の2価のアルコールアルキルエーテル類；エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノフェニルエーテルアセテート、エチレングリコールジアジベート、エチレングリコールジサクシネート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノフェニルエーテルアセテート等の2価のアルコールエーテルエステル類；キシラルアルコール、セラキラルアルコール、バチラルアルコール等のグリセリンモノアルキルエーテル；ソルビトール、マルチトール、マルトトリオース、マンニトール、ショ糖、エリスリトール、グルコース、フルクトース、デンプン分解糖、マルトース、キシリトース、デンプン分解糖還元アルコール等の糖アルコールのほか、グリソリッド、テトラハイドロフルフリルアルコール、POEテトラハイドロフルフリルアルコール、POPブチルエーテル、POP・POEブチルエーテル、チルポリオキシプロピレングリセリンエーテル、POPグリセリンエーテル、POPグリセリンエーテルリン酸、POP・POEペンタエリスルトールエーテル等が挙げられる。

【0097】

保湿剤としては、コンドロイチン硫酸、ヒアルロン酸、ムコイチン硫酸、カロニン酸、アテロコラーゲン、コレステリル-12-ヒドロキシステアレート、乳酸ナトリウム、胆汁酸モノ塩、d1-ピロリドンカルボン酸モノ塩、短鎖可溶性コラーゲン、イサヨイヨバラ抽出液、セイヨウノコギリソウ抽出物などが挙げられる。

【0098】

また、本発明の油中水型乳化化粧料による好適な使用感などを損なわない範囲で、水溶性高分子を配合することも可能である。このような水溶性高分子としては、天然の水溶性高分子、半合成の水溶性高分子、合成の水溶性高分子、無機の水溶性高分子等が挙げられる。

【0099】

天然の水溶性高分子としては、例えばアラビアガム、トラガカントガム、ガラクトン、グアガム、キャロブガム、カラヤガム、カラギーナン、ペクチン、カンテン、クインシード（マルメロ）、アルゲコロイド（カッソウエキス）、デンプン（コメ、トウモロコシ、バレイショ、コムギ）、グリチルリチン酸等の植物系水溶性高分子；キサントガム、デキストラン、サクシノグルカン、プルラン等の微生物系水溶性高分子；コラーゲン、カゼイン、アルブミン、ゼラチン等の動物系水溶性高分子等が挙げられる。

【0100】

半合成の水溶性高分子としては、例えばカルボキシメチルデンプン、メチルヒドロキシプロピルデンプン等のデンプン系水溶性高分子；メチルセルロース、ニトロセルロース、エチルセルロース、メチルヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、セルロース硫酸ナトリウム、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロースナトリウム（CMC）、結晶セルロース、セルロース末等のセルロース系水溶性高分子；アルギン酸ナトリウム、アルギン酸プロピレングリコールエステル等のアルギン酸系水溶性高分子等が挙げられる。

【0101】

合成の水溶性高分子としては、例えばポリビニルアルコール、ポリビニルメチルエーテル、ポリビニルピロリドン、カルボキシビニルポリマー（商品名「カーボポール」）等のビニル系水溶性高分子；ポリエチレングリコール（分子量20,000、4,000、6,000）等のポリオキシエチレン系水溶性高分子；ポリオキシエチレンポリオキシプロ

ピレン共重合体共重合系水溶性高分子、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリエチルアクリレート、ポリアクリルアミド等のアクリル系水溶性高分子；ポリエチレンイミン、カチオンポリマー等が挙げられる。

【0102】

無機の水溶性高分子としては、例えばベントナイト、ケイ酸A1Mg（商品名「ビーガム」）、ラポナイト、ヘクトライト、無水ケイ酸等が挙げられる。

【0103】

本発明の油中水型乳化化粧料には、上記添加成分以外にも、通常化粧料や医薬品の分野で配合されている各種成分を配合することができる。

【0104】

また、本発明の効果を損なわない範囲でアニオン界面活性剤、非イオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、両性界面活性剤等を配合することも可能である。

【0105】

本発明の油中水型乳化化粧料は、例えば、皮膚化粧料および毛髪化粧料などとして利用される。

【0106】

本発明の油中水型乳化化粧料は、常法に従って製造することができる。ここに、製造方法の一例を示せば、アルキル変性シリコン精製品（a1）を含む（a）成分（油剤）と、（b）成分（界面活性剤）とを均一に混合（予備混合）し、得られる予備混合物を攪拌しながら、（c）成分である水を徐々に添加し、更に均一に攪拌する方法を挙げることができる。

その他の任意成分は、（a）成分と（b）成分との予備混合時に添加しても良く、乳化後に添加しても良い。

【実施例】

【0107】

以下、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明は、これらにより限定されるものではない。

【0108】

<実施例1>

（1）工程〔A〕：

攪拌機、還流冷却器、温度計および窒素挿入口を備えたガラス製の反応容器内に、1，1，1，3，5，5，5-ヘプタメチルトリシロキサン1000質量部と、塩化白金酸（触媒）の10%エタノール溶液0.100質量部とを仕込み、攪拌しながら昇温し、液温を74℃に安定させた後、1-オクテンの滴下を開始した。これによりヒドロシリル化反応に伴う発熱が認められた。液温が120℃を超えないように滴下量を調整しながら、1-オクテンの全量（555質量部）を滴下した。滴下終了後、攪拌混合を継続した。1時間経過後に反応液を採取し、これを、水酸化カリウムの水／エタノール溶液と混合したところ水素ガスが全く発生しなかったことから、ヒドロシリル化反応が終了したと判断した。

次いで、反応液（85℃）に炭酸水素ナトリウム1.55質量部を添加し、30分間にわたり攪拌混合することにより中和処理を行った。

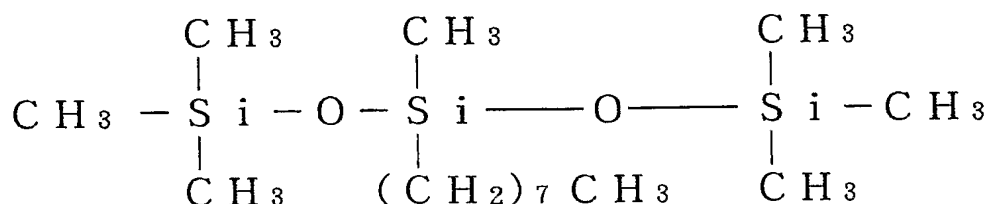
その後、窒素ガスを供給しながら内部を減圧して120℃まで昇温し、1.3kPaで1時間にわたり低沸分（軽質物）を除去した（ストリップング工程）。

得られた反応生成物を室温まで冷却し、常圧に戻して、珪藻土10質量部を混合して加圧濾過処理を行うことにより固液分離（触媒の除去）操作を行った。濾液として、下記化学式（i）で示される液状中鎖アルキル変性ポリジメチルシロキサンの粗製品（これを「粗製品（1A）」という。）1300質量部を得た。

得られた粗製品（1A）は、微黄色透明な均一液状の外観を有し、製造直後より不快な臭いを有するものであった。

【0109】

【化14】
化学式 (i)



【0110】

(2) 工程 [B] :

電磁攪拌機を備えた容量1リットルのステンレス製オートクレーブに、粗製品(1A) 400質量部と、ラネーニッケル触媒(水素化触媒) 16質量部と、THF 26質量部と、精製水0.5質量部とを仕込み、オートクレーブ内(気相)を水素ガスで完全に置換した後、水素ガス圧8.0MPaに加圧した。この系を攪拌しながら徐々に昇温し、140℃で6時間にわたり水素添加反応による無臭化処理を行った。

【0111】

(3) 後工程(触媒の分離工程およびストリッピング工程) :

上記の工程[B]により得られた反応生成物を60℃まで冷却して水素ガスをブローし、窒素ガスによる置換を行った。

次いで、反応生成物からラネーニッケル触媒を加圧濾過により除去した。

このようにして得られた濾液を、還流冷却器および窒素挿入口を備えた容量1リットルの2つ口フラスコに仕込み、窒素ガスを供給しながら内部を減圧して120℃まで昇温し、1.3kPaで1時間にわたり低沸分(軽質物)を除去し、濾液の濃縮物として、上記化学式(i)で示される液状中鎖アルキル変性ポリジメチルシロキサン(これを「精製品(1B)」という。) 350質量部を得た。

得られた精製品(1B)は、無色透明な均一液状の外観を有し、製造直後において不快な臭いは全く感じられず、実質的に無臭の製品であった。

【0112】

<実施例2>

(1) 工程 [A] :

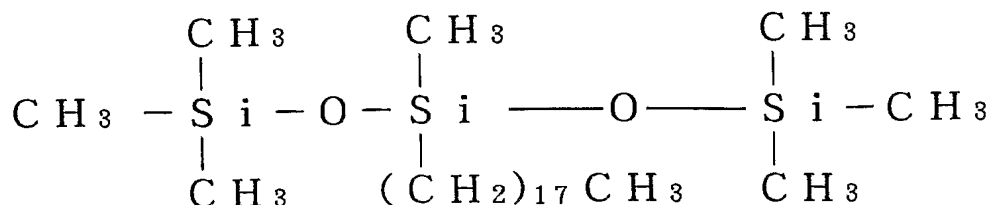
1-オクテンに代えて、1-オクタデセン 1360質量部を使用したこと以外は、実施例1の工程[A]と同様にして、ヒドロシリル化反応、中和処理、低沸分の除去処理および固液分離(触媒の除去)操作を行い、下記化学式(ii)で示される液状中鎖アルキル変性ポリジメチルシロキサンの粗製品(これを「粗製品(2A)」という。) 2120質量部を得た。

得られた粗製品(2A)は、微黄色透明な均一液状の外観を有し、製造直後より不快な臭いを有するものであった。

【0113】

【化15】

化学式 (ii)



【0114】

(2) 工程 [B] :

粗製品 (1 A) に代えて粗製品 (2 A) 400 質量部を使用したこと以外は実施例 1 の工程 [B] と同様にして、水素添加反応による無臭化処理を行った。

【0115】

(3) 後工程 (触媒の分離工程およびストリッピング工程) :

上記の工程 [B] により得られた反応生成物に対して、実施例 1 と同様の後工程 (触媒の分離工程およびストリッピング工程) を行うことにより、上記化学式 (ii) で示される液状中鎖アルキル変性ポリジメチルシロキサン (これを「精製品 (2 B)」という。) 345 質量部を得た。

得られた精製品 (2 B) は、無色透明な均一液状の外観を有し、製造直後において不快な臭いは全く感じられず、実質的に無臭の製品であった。

【0116】

<実施例 3>

(1) 工程 [A] :

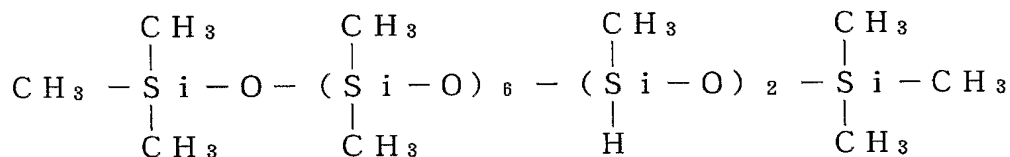
1, 1, 1, 3, 5, 5, 5-ヘプタメチルトリシロキサンに代えて、下記化学式 (iii) で示されるヒドロシリル基含有ポリジメチルシロキサン 1000 質量部を使用し、1-オクテンに代えて、1-ドデセン 278 質量部を使用したこと以外は、実施例 1 の工程 [A] と同様にして、ヒドロシリル化反応、中和処理、低沸分の除去処理および固液分離 (触媒の除去) 操作を行い、下記化学式 (iv) で示される液状中鎖アルキル変性ポリジメチルシロキサンの粗製品 (これを「粗製品 (3 A)」という。) 1150 質量部を得た。

得られた粗製品 (3 A) は、微黄色透明な均一液状の外観を有し、製造直後より不快な臭いを有するものであった。

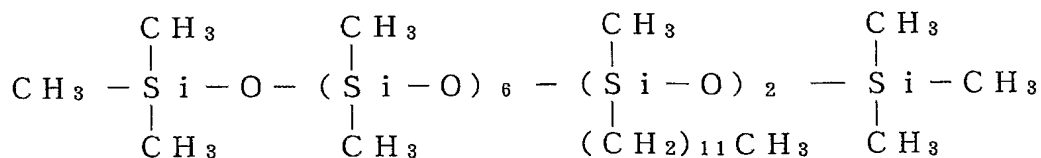
【0117】

【化 16】

化学式 (iii)



化学式 (iv)



【0118】

(2) 工程 [B] :

粗製品 (1 A) に代えて粗製品 (3 A) 400 質量部を使用したこと以外は実施例 1 の工程 [B] と同様にして、水素添加反応による無臭化処理を行った。

【0119】

(3) 後工程 (触媒の分離工程およびストリッピング工程) :

上記の工程 [B] により得られた反応生成物に対して、実施例 1 と同様の後工程 (触媒の分離工程およびストリッピング工程) を行うことにより、上記化学式 (iv) で示される液状中鎖アルキル変性ポリジメチルシロキサンの精製品 (これを「精製品 (3 B)」という。) 350 質量部を得た。

得られた精製品 (3 B) は、無色透明な均一液状の外観を有し、製造直後において不快な臭いは全く感じられず、実質的に無臭の製品であった。

【0120】

[臭気についての経時的評価]

実施例1～3によって得られた精製品(1B)～(3B)、および無臭化処理を行っていない粗製品(1A)～(3A)の各々を容器に充填して密封し、この密封容器を70℃の環境下に30日間放置した後、開封して臭いの有無および程度を評価した。

【0121】

この結果、精製品(1B)～(3B)は、不快な臭いは殆ど感じられず、経時によっても、臭気(不快な臭い)を感じさせるものではないことが確認された。

これに対して、粗製品(1A)～(3A)は、不快な臭いの程度(強さ)が、経時的に増大されていた。

【0122】

<実施例4(保湿クリーム)>

下記の処方に従って、成分(6)～(11)、成分(13)を、室温にて混合して均一分散させて油相成分(油剤および任意成分)を得た。一方、成分(1)に成分(2)、成分(4)、成分(5)を加え、ここに、さらに成分(3)に成分(12)を溶解したものを加えて水相成分を得た。この水相成分を前記油相成分に徐添し、ホモミキサーで均一分散後、乳化粒子を整え、本発明の油中水型乳化化粧品である保湿クリームを調製した。

【0123】

[配合処方]

(1) 精製水: 残部

(2) グリシン: 1.0質量%

(3) 1, 3-ブチレングリコール: 5.0質量%

(4) トレハロース: 3.0質量%

(5) ダイナマイトグリセリン: 5.0質量%

(6) 実施例1によって得られた精製品(1B)からなるアルキル変性シリコーン精製品(a1): 10.0質量%

(7) デカメチルシクロペンタシロキサン: 6.0質量%

(8) オクタメチルシクロテトラシロキサン: 4.0質量%

(9) 上記一般式(6)で示されるポリエーテル変性シリコーン: 2.0質量%

・式中、 R^{64} はメチル基・式中、 R^{61} 、 R^{65} はメチル基・式中、 R^{62} は炭素原子数3の2価炭化水素基・式中、 R^{63} は水素原子・式中、 $a=8$ 、 $b=0$ ・式中、 $q=80$ 、 $r=5$

・HLB=5.0

(10) 有機変性粘土鉱物「ベントン27」(ナショナルレッド社製): 3.0質量%

(11) ビタミンE-アセテート: 1.0質量%

(12) メチルパラベン: 適量

(13) 香料: 適量

【0124】

<実施例5>

上記の成分(6)を、実施例2によって得られた精製品(2B)からなるアルキル変性シリコーン精製品(a1): 10.0質量%に変更したこと以外は実施例4と同様にして本発明の油中水型乳化化粧品である保湿クリームを調製した。

【0125】

<実施例6>

上記の成分(6)を、実施例3によって得られた精製品(3B)からなるアルキル変性シリコーン精製品(a1): 10.0質量%に変更したこと以外は実施例4と同様にして本発明の油中水型乳化化粧品である保湿クリームを調製した。

【0126】

実施例 4～6 により得られた保湿クリーム（本発明の油中水型乳化化粧料）は、それぞれ、使用感（みずみずしさ、さっぱり感）、伸び、化粧崩れの防止効果、撥水性に優れ、かつ広い温度範囲（ $-10 \sim 40^{\circ}\text{C}$ ）における保存安定性に優れていた。

【0127】

<実施例 7（O/W/O 型クリーム）>

下記の処方に従って、成分（1）～（10）で O/W エマルジョンを調製した後、成分（11）～（15）を均一分散した油相成分に、上記の O/W エマルジョンを徐添し、デイスパーにて均一分散することにより、O/W/O 型エマルジョンからなるクリームを得た。得られたエマルジョンは安定性が良好で、優れた使用感を有していた。

【0128】

〔配合処方〕

- （1）ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油：2.0 質量%
- （2）ベヘニルアルコール：6.0 質量%
- （3）流動パラフィン：12.0 質量%
- （4）ワセリン：3.0 質量%
- （5）ビタミン E-アセテート：1.0 質量%
- （6）イオン交換水：残部
- （7）1, 3 ブチレングリコール：5.0 質量%
- （8）アスコルビン酸：0.5 質量%
- （9）アルブチン：2.0 質量%
- （10）フェノキシエタノール：適量
- （11）上記一般式（6）で示されるポリエーテル変性シリコーン：2.0 質量%
 - ・式中、 R^{64} はメチル基
 - ・式中、 R^{61} 、 R^{65} はメチル基
 - ・式中、 R^{62} は炭素原子数 3 の 2 価炭化水素基
 - ・式中、 R^{63} は水素原子
 - ・式中、 $a=10$ 、 $b=4$ 、
 - ・式中、 $q=300$ 、 $r=10$
 - ・HLB=3.5
- （12）有機変性粘土鉱物「ベントン 38」（ナショナルレッド社製）：3.0 質量%
- （13）デカメチルシクロペンタシロキサン：3.0 質量%
- （14）実施例 1 によって得られた精製品（1B）からなるアルキル変性シリコーン精製品（a1）：8.0 質量%
- （15）香料：適量

【0129】

<実施例 8>

上記の成分（14）を、実施例 2 によって得られた精製品（2B）からなるアルキル変性シリコーン精製品（a1）：8.0 質量%に変更したこと以外は実施例 7 と同様にして、O/W/O 型エマルジョンからなるクリームを得た。

【0130】

<実施例 9>

上記の成分（14）を、実施例 3 によって得られた精製品（3B）からなるアルキル変性シリコーン精製品（a1）：8.0 質量%に変更したこと以外は実施例 7 と同様にして、O/W/O 型エマルジョンからなるクリームを得た。

【0131】

実施例 7～9 により得られた O/W/O 型エマルジョンからなるクリーム（本発明の油中水型乳化化粧料）は、それぞれ、使用感（みずみずしさ、さっぱり感）、伸び、化粧崩れの防止効果、撥水性に優れ、かつ広い温度範囲（ $-10 \sim 40^{\circ}\text{C}$ ）における保存安定性に優れていた。

【0 1 3 2】

<実施例 1 0 (W/O 型サンスクリーン剤)>

下記の処方に従って、油相成分 (1) ~ (5) を混合して 5 5℃ に加温した。他方、水相成分 (6) ~ (1 2) を混合して 5 5℃ に加温した。次いで、ゆっくり攪拌しながら、前記油相成分中に前記水相成分を滴下した。当該水相成分の滴下完了後、4 0℃ まで冷却しゆっくり攪拌した。これにより、安定性の良好な W/O 型エマルジョンからなるサンスクリーン剤を得た。

【0 1 3 3】

[配合処方]

(1) デカメチルシクロペンタシロキサン：9. 5 質量%

(2) 上記一般式 (6) で示されるポリエーテル変性シリコーン：3. 5 質量%

・式中、 R^{64} はメチル基

・式中、 R^{61} 、 R^{65} はメチル基

・式中、 R^{62} は炭素原子数 3 の 2 価炭化水素基

・式中、 R^{63} は水素原子

・式中、 $a = 10$ 、 $b = 0$

・式中、 $q = 400$ 、 $r = 8$

・HLB = 2. 5

(3) イソプロピルラノレート：1. 0 質量%

(4) ラノリンアルコール/ミネラルオイル (鉱物油)：3. 5 質量%

(5) 実施例 1 によって得られた精製品 (1 B) からなるアルキル変性シリコーン精製品 (a 1)：2. 0 質量%

(6) 精製水：残部

(7) プロピレングリコール：5. 0 質量%

(8) 塩化ナトリウム：0. 8 質量%

(9) カルボキシビニルポリマー：0. 3 質量%

(10) pH 調整剤：適量

(11) 防腐剤：適量

(12) 香料：適量

【0 1 3 4】

<実施例 1 1>

上記の成分 (5) を、実施例 2 によって得られた精製品 (2 B) からなるアルキル変性シリコーン精製品 (a 1)：2. 0 質量%に変更したこと以外は実施例 1 0 と同様にして、W/O 型エマルジョンからなるサンスクリーン剤を得た。

【0 1 3 5】

<実施例 1 2>

上記の成分 (5) を、実施例 3 によって得られた精製品 (3 B) からなるアルキル変性シリコーン精製品 (a 1)：2. 0 質量%に変更したこと以外は実施例 1 0 と同様にして、W/O 型エマルジョンからなるサンスクリーン剤を得た。

【0 1 3 6】

実施例 1 0 ~ 1 2 により得られた W/O 型エマルジョンからなるサンスクリーン剤 (本発明の油中水型乳化化粧料) は、それぞれ、使用感 (みずみずしさ、さっぱり感)、伸び、化粧崩れの防止効果、撥水性に優れ、かつ広い温度範囲 (-10 ~ 40℃) における保存安定性に優れていた。

【0 1 3 7】

<実施例 1 3 (W/O 型サンスクリーン剤)>

下記の処方に従って、油相成分 (1) ~ (10) を混合し、65 ~ 70℃ に加温した。他方、水相成分 (11) ~ (12) を 65 ~ 70℃ に加温した。次いで、ゆっくり攪拌しながら油相成分中に水相成分を滴下した。水相成分の滴下完了後、25℃ まで冷却しゆっくり攪拌した。これにより、安定性の良好な W/O 型エマルジョンからなるサンスクリー

ン剤を得た。

【0138】

〔配合処方〕

- (1) 高重合ジメチルポリシロキサン（ガム状）：1.0質量%
- (2) デカメチルシクロペンタシロキサン：12.0質量%
- (3) 実施例1によって得られた精製品（1B）からなるアルキル変性シリコーン精製品（a1）：12.0質量%
- (4) 上記一般式（6）で示されるポリエーテル変性シリコーン：1.5質量%
 - ・式中、 R^{64} はメチル基
 - ・式中、 R^{61} 、 R^{65} はメチル基
 - ・式中、 R^{62} は炭素原子数3の2価炭化水素基
 - ・式中、 R^{63} はメチル基
 - ・式中、 $a=7$ 、 $b=0$ 、
 - ・式中、 $q=85$ 、 $r=8$
 - ・HLB=6.0
- (5) ラノリンアルコール：0.75質量%
- (6) モノステアリン酸グリセリン：1.75質量%
- (7) ジプロピレングリコール：5.0質量%
- (8) 上記一般式（6）で示されるポリエーテル変性シリコーン：3.0質量%
 - ・式中、 R^{64} はメチル基
 - ・式中、 R^{61} 、 R^{65} はメチル基
 - ・式中、 R^{62} は炭素原子数3の2価炭化水素基
 - ・式中、 R^{63} はブチル基
 - ・式中、 $a=0$ 、 $b=13$
 - ・式中、 $q=4$ 、 $r=2$
 - ・HLB=1.0
- (9) 酸化チタン（MT-100テイカ）：8.0質量%
- (10) パラベン：0.2質量%
- (11) 精製水：54.6質量%
- (12) 塩化ナトリウム：0.2質量%

【0139】

<実施例14>

上記の成分（3）を、実施例2によって得られた精製品（2B）からなるアルキル変性シリコーン精製品（a1）：12.0質量%に変更したこと以外は実施例13と同様にし、W/O型エマルジョンからなるサンスクリーン剤を得た。

【0140】

<実施例15>

上記の成分（3）を、実施例3によって得られた精製品（3B）からなるアルキル変性シリコーン精製品（a1）：12.0質量%に変更したこと以外は実施例13と同様にし、W/O型エマルジョンからなるサンスクリーン剤を得た。

【0141】

実施例13～15により得られたW/O型エマルジョンからなるサンスクリーン剤（本発明の油中水型乳化化粧料）は、それぞれ、使用感（みずみずしさ、さっぱり感）、伸び、化粧崩れの防止効果、撥水性に優れ、かつ広い温度範囲（ $-10\sim 40^{\circ}\text{C}$ ）における保存安定性に優れていた。

【産業上の利用可能性】

【0142】

本発明の製造方法は、不快な臭いを感じさせることのない、実質的に無臭化された液状中鎖アルキル変性ポリジメチルシロキサンの精製品を製造する方法として利用される。

本発明の製造方法により得られる精製品は、例えば化粧品、医薬部外品、医薬品分野に

において、皮膚化粧品、毛髪化粧品、皮膚外用剤などの構成成分として利用される。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】特有の臭気（不快な臭い）を感じさせることなく、実質的に無臭化された液状中鎖アルキル変性ポリジメチルシロキサン精製品を製造する方法を提供すること。

【解決手段】ヒドロシリル基含有ポリジメチルシロキサンと、炭素数 4 ～ 1 8 の α -オレフィンとをヒドロシリル化反応させることにより、液状中鎖アルキル変性ポリジメチルシロキサンを合成する工程〔A〕；および前記工程〔A〕によって得られる液状中鎖アルキル変性ポリジメチルシロキサンの粗製品に対して、水素化触媒の存在下、水素添加反応による無臭化処理を行う工程〔B〕を有する。

【選択図】 なし

【書類名】 出願人名義変更届
【あて先】 特許庁長官 小川 洋 殿
【事件の表示】
【出願番号】 特願2004- 40120
【承継人】
【識別番号】 000110077
【氏名又は名称】 東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社
【代表者】 伊勢村 美治
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 057222
【納付金額】 4,200円

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 4 - 0 4 0 1 2 0
受付番号	5 0 4 0 1 8 3 9 9 8 2
書類名	出願人名義変更届
担当官	鈴木 夏生 6 8 9 0
作成日	平成 1 6 年 1 2 月 6 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】

平成 16 年 10 月 28 日

特願 2 0 0 4 - 0 4 0 1 2 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 2 3 0 3 3 1]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 3 0 日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都千代田区大手町 2 丁目 6 番 1 号

氏 名 日本ユニカー株式会社

特願 2 0 0 4 - 0 4 0 1 2 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 1 1 0 0 7 7]

1. 変更年月日

1 9 9 6 年 1 0 月 1 4 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都千代田区丸の内一丁目 1 番 3 号

氏 名

東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社